

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-323485

(43)Date of publication of application : 07.12.1993

---

(51)Int.Cl. G03C 1/015  
G03C 1/035  
G03C 1/07  
G03C 1/12

---

(21)Application number : 04-131158

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1992

(72)Inventor : MATSUMOTO ATSUSHI

---

### (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high sensitive silver halide emulsion suppressed in fogging by containing a silver halide particle arranged by epitaxial growing silver halide as a guest on a host particle which is a normal crystalline silver halide particle having transition in the inner part of the particle.

CONSTITUTION: The host particle is the normal crystalline silver halide particle having transition in the particle and the silver halide particle arranged by epitaxial growing silver halide on the host particle is contained as the guest. And before epitaxial growing, a photosensitizing dyestuff is added. The surface of the normal crystalline silver halide particle is composed of (100) plane. Furthermore, coefficient of variation of particle size distribution is  $\leq 20\%$ , the average silver iodide content of the host particle is  $\leq 10\text{mol}\%$  and halogen composition of the host is composed substantially of silver bromide. The epitaxial growing position of the guest is regulated to be the vertex of the host particle.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2811258

[Date of registration] 07.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-323485

(43)公開日 平成5年(1993)12月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 C	1/015			
	1/035			
	1/07			
	1/12			

審査請求 未請求 請求項の数10(全 35 頁)

(21)出願番号 特願平4-131158

(22)出願日 平成4年(1992)5月22日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 松本 淳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

(57)【要約】

【目的】高感度でかつ、かぶりを抑えたハロゲン化銀写真乳剤を提供する。

【構成】粒子内部に転位を有する正常晶ハロゲン化銀粒子と宿主粒子とし、宿主粒子上にゲストとして、ハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子内部に転位を有する正常晶ハロゲン化銀粒子を宿主粒子とし、宿主粒子上にゲストとしてハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 エピタキシャル成長前に分光増感色素を添加することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】 前記正常晶ハロゲン化銀粒子の表面が主として(100)面から成ることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】 粒子サイズ分布の変動係数が20%以下であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項5】 ホスト粒子の平均沃化銀含有率が10mol%以下であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項6】 ゲストのハロゲン組成が実質的に臭化銀から成ることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項7】 ゲストのエピタキシャル成長部位が宿主粒子の頂点であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項8】 少なくとも30%以上の個数の粒子が1粒子あたり10本以上の転位線を有することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項9】 ゲスト部分の銀量が宿主粒子の銀量に対して0.001~20mol%であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項10】 エピタキシャル成長により、ゲストとしてハロゲン化銀が配置せしめられた粒子の個数が全粒子数の50%以上であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に写真感度に優れた感光性ハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、写真用ハロゲン化銀乳剤の性能に対する要請はますます厳しく、特に高感化に対して高い水準の要求がなされている。従来のハロゲン化銀乳剤ではこの要求に応えるには不充分であるため、より一層の性能向上が望まれていた。

【0003】ハロゲン化銀粒子の転位の観察に関しては

(1) C.R.Berry, J. Appl. Phys., 27, 636 (1956)

(2) C.R.Berry, D.C.Skilman, J. Appl. Phys., 35, 2165 (1964)

(3) J.F.Hamilton, J. Phot. Sci. Eng., 11, 57 (19

67)

(4) T.Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 34, 16 (1971)

(4) T.Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 35, 213 (1972)

等の文献があり、X線回折法または、低温の透過型電子顕微鏡法により結晶中の転位を観察することが可能であること、および故意に結晶に歪を与えることにより結晶中に種々の転位が生じることなどが述べられている。

10 【0004】これらの文献のハロゲン化銀粒子は写真乳剤形成中に意図して転位を導入したものではないが、積極的に転位を導入したハロゲン化銀粒子としては特開昭63-220238号、特開平1-201649号に記載がある。これらの特許によると、ある程度転位線を導入した平板状粒子は、転位線のない平板状粒子と比較して感度、相反則などの写真特性に優れ、かつこれらを感光材料に用いると鮮鋭性、粒状性に優れることが示されているが、かぶりが高いなどの問題点があり、いまだ満足できるものではない。

20 【0005】また、正常晶粒子に対して、積極的に転位を導入した例は、これまで報告されていない。ハロゲン化銀宿主粒子上にそのハロゲン化銀とは、組成を異にする銀塩を沈着せしめることによってハロゲン化銀粒子の感度を向上させる技術は、欧州特許出願第0019917号(1980年12月10日公告)や特公平3-45809等に開示されているが、より高感度な粒子に対する効果という点で未だ満足のいくものとはなっていない。

【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度でかぶりを抑えたハロゲン化銀乳剤を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、以下

(1)~(10)によって達成される。

【0008】(1) 粒子内部に転位を有する正常晶ハロゲン化銀粒子を宿主粒子とし、宿主粒子上にゲストとしてハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

40 【0009】(2) エピタキシャル成長前に分光増感色素を添加することを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0010】(3) 前記正常晶ハロゲン化銀粒子の表面が主として(100)面から成ることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0011】(4) 粒子サイズ分布の変動係数が20%以下であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

50 【0012】(5) ホスト粒子の平均沃化銀含有率が10

mol %以下であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0013】(6) ゲストのハロゲン組成が実質的に臭化銀から成ることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0014】(7) ゲストのエピタキシャル成長部位がホスト粒子の頂点であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0015】(8) 少なくとも30%以上の個数の粒子が1粒子あたり10本以上の転位線を有することを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0016】(9) ゲスト部分の銀量がホスト粒子の銀量に対して0.001~2.0mol %であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0017】(10)エピタキシャル成長により、ゲストとしてハロゲン化銀が配置せしめられた粒子の個数が全粒子数の50%以上であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0018】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0019】本発明のハロゲン化銀写真感光材料における乳剤は、好ましくは、ネガ型ハロゲン化銀粒子であって、その晶形は立方体、8面体、12面体、14面体のような規則的な結晶形を有する粒子（正常晶粒子）であることが好ましい。

【0020】前記乳剤において、好ましくは、粒子の表面は主として(100)面からなる。粒子の表面が主として(100)面からなるとは、粒子の全表面積に占める(100)面の面積の比率P(%)が70%以上の値を示すことにより定義される。更に好ましくは80%以上の値を示す。上記P(%)は、T.Tani, Journal of Imaging Science 29 165 (1985)に記載の方法により求めることができる。

【0021】通常、粒子の表面が主として(100)面からなる粒子の形状を電子顕微鏡で観察すると立方体粒子である。従って、本発明における乳剤粒子の形状は立方体であることが好ましい。

【0022】正常晶粒子の直径としては、0.05~5.0μmであることが好ましく、より好ましくは0.1~2.0μmである。サイズ分布の変動係数は20%以下であることが好ましく、より好ましくは15%以下である。

【0023】本発明におけるハロゲン化銀粒子は、その粒子内部に転位を有する。ハロゲン化銀粒子の転位は、たとえばJ.F.Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT.Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 3

5, 213 (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷

(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25μmの厚さの粒子に対し200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、転位の位置および数を求めることができる。

【0024】本発明においては少なくとも30%以上の個数の粒子が、粒子内部に転位線を有する。好ましくは少なくとも30%以上の個数の粒子が1粒子あたり10本以上の転位線を有し、特に好ましくは少なくとも80%以上の個数の粒子が1粒子あたり10本以上の転位線を有する。

【0025】本発明におけるホストハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は沃臭化銀、臭化銀、塩沃臭化銀である。ホスト粒子の平均沃化銀含有率は1.0mol %以下であることが好ましい。粒子内部のハロゲン組成の構造は均一型、二重構造型、および多重構造型のいずれでもよく、高沃化銀相が粒子内部、または、粒子表面、または、中間部に存在していてもよい。また粒子内部にハロゲン変換されたハロ塩化銀層、チオシアン酸銀層またはクエン酸銀層を有してもよい。

【0026】本発明において、ハロゲン化銀粒子にハロゲン化銀に転位を導入するには、沃化銀含有率の高いハロゲン化銀をホスト粒子の上に成長させるか、またはいったん沃化銀含有率の高いハロゲン化銀をホスト粒子の上に成長させた後、更に成長を続けさせる。この場合沃化銀含有率の高いハロゲン化銀は沃化銀を30モル%以上含むハロゲン化銀であり、好ましくは純沃化銀である。

【0027】沃化銀を面心立方岩塩結晶構造であるホスト粒子上にエピタキシャル成長により接合する方法は特開昭59-162540に開示されている。この方法によれば、ホスト粒子結晶構造に対して非同型である銀塩を選ぶことによりエピタキシャル成長による付着を行わせることができると記載されている。これによって、ホスト粒子上に沃化銀をエピタキシャル成長させるか、またはエピタキシャル成長させた後再び粒子を成長させることにより、ハロゲン化銀に転位を導入できる。

【0028】沃化銀を用いずハロゲン化銀粒子に転位を導入する方法もある。例えば、ホスト粒子上に微小な突起状の塩化銀を数多く形成した後物理熱成し必要ならば臭化銀にて塩化銀をコンバージョンして塩素を除去する方法を用いることができる。

【0029】上記の方法によれば、まずホスト粒状上に塩化銀微小エピタキシャルが形成される。このとき温度は低い方がよく、好ましくは60℃~30℃である。また、pAgは好ましくは6.0~7.2である。次いで、物理熱成を行う。このとき温度は好ましくは40℃以上である。必要に応じてハロゲン化銀溶剤を添加する

ことができる。前記ハロゲン化銀溶剤には、例えば、チオシアン酸塩、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素類が使用され得る。

【0030】その具体例としては、チオシアン酸塩（例えば、米国特許第2,222,264号、同第2,448,534号、同第3,320,069号）、アンモニア、チオエーテル化合物（例えば、米国特許第3,271,157号、同第3,574,628号、同第3,704,130号、同第4,297,439号、同第4,276,347号）、チオン化合物（例えば、特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号）、アミン化合物（例えば、特開昭54-100717号）チオ尿素誘導体（例えば、特開昭55-2982号）イミダゾール類（例えば、特開昭54-100717号）、置換メルカプトテトラゾール（例えば、特開昭57-202531号）を挙げられる。

【0031】さらに必要ならば臭化カリウムを添加して塩化銀をハロゲン交換によって除去することができる。臭化カリウムの量は塩化銀の微小エビタキシャルを形成するのに要した銀に対してモル比で100~400%であり、好ましくは100~200%である。

【0032】このような粒子を宿主粒子として、ゲストとしてハロゲン化銀をエビタキシャル成長させる。ゲストの組成は塩化銀、臭化銀、沃化銀又はこれらの混合物を含むが、実質的に臭化銀であることが好ましい。ここでいう“実質的”とは臭化銀エビタキシャル中に、基盤に含まれる沃化銀や塩化銀を少量ならば含んでも構わないことを意味する。これは、基盤粒子を構成するハロゲン化銀の一部は、通常エビタキシャル成長の間に成長溶液に入り込み、臭化銀エビタキシャルに含有されるためである。基盤粒子に臭化銀以外のハロゲン化銀がx mol %含まれる場合、x/3 mol %以下ならば臭化銀エビタキシャル中に含まれても、臭化銀エビタキシャルによる効果を損わない。特開昭58-108526あるいは特公平3-45809では、塩化銀もしくはチオシアン酸銀が溶解度が高く、エビタキシャル沈着するのにより好ましいと述べている。しかし、これらの銀塩は保存安定性、繰り返し再現性などの点で問題がある。実質的に臭化銀エビタキシャルを形成することによって、保存安定性、繰り返し再現性の問題を解決することができる。

【0033】この際添加する硝酸銀及びハロゲンの量は基盤粒子の0.01~20 mol %が好ましく、さらには0.01~5 mol %が好ましく、より好ましくは0.1~5 mol %である。添加時のpAgは7~12が好ましく、さらには7~10が好ましい。添加時の温度は40~70℃が好ましく、40~55℃がより好ましい。エビタキシャル成長させる前に色素を添加する方が好ましい場合もあり、その際の色素添加量は $4 \times 10^{-6}$ ~ $8 \times 10^{-3}$  mol / mol Agが好ましく、 $1 \times 10^{-1}$ ~ $5 \times 1$

$0^{-3}$  mol / mol Agがより好ましく、さらには $8 \times 10^{-3}$ ~ $2 \times 10^{-3}$  mol / mol Agがもっとも好ましい。ハロゲン化銀エビタキシャルの沈着は常用の沈殿技法又はオストワルド熟成技法によって行うことができる。

【0034】本発明においては、エビタキシャル粒子の個数が全粒子の50%以上を占めることが好ましく、さらには65%以上を占めることがより好ましく、80%以上を占めることがもっとも好ましい。また、エビタキシャル成長部位は宿主粒子の頂点であることがより好ましい。

【0035】本発明に用いられる写真乳剤は、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P.G. afkides, Chimie et Physique Photographique Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry(Focal Press, 1966)、ゼリクマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0036】乳剤調製用の反応容器にあらかじめ沈殿形成したハロゲン化銀粒子を添加する方法、米国特許第4,334,012号、同4,301,241号、同4,150,994号は場合により好ましい。これらは種結晶として用いることもできるし、成長用のハロゲン化銀として供給する場合も有効である。後者の場合粒子サイズの小さい乳剤を添加するのが好ましく、添加方法として一度に全量添加、複数回に分割して添加あるいは連続的に添加するなどのなかから選んで用いることができる。

【0037】粒子成長を一定濃度、一定流速で可溶性銀塩とハロゲン塩を添加する方法以外に、英国特許第1,469,480号、米国特許第3,650,757号、同4,242,445号に記載されているように濃度を変化させる、あるいは流速を変化させる粒子形成法は好ましい方法である。濃度を増加させる、あるいは流速を増加させることにより、供給するハロゲン化銀量を添加時間の一次関数、二次関数、あるいはより複雑な関数で変化させることができる。また必要により供給ハロゲン化銀量を減量することも場合により好ましい。さらに溶

液組成の異なる複数の可溶性銀塩を添加する、あるいは溶液組成の異なる複数の可溶性ハロゲン塩を添加する場合に、一方を増加させ、もう一方を減少させるような添加方式も有効な方法である。

【0038】可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩の溶液を反応させる時の混合器は米国特許第2,996,287号、同3,342,605号、同3,415,650号、同3,785,777号、西独公開特許2,556,885号、同2,555,364号に記載されている方法のなかから選んで用いることができる。

【0039】熟成を促進する目的に対して前記のハロゲン化銀溶剤が有用である。例えば熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反応器中に存在せしめることが知られている。また他の熟成剤を用いることもできる。これらの熟成剤は銀およびハロゲン化物塩を添加する前に反応器中の分散媒中に全量を配合しておくことができるし、ハロゲン化物塩、銀塩または解膠剤を加えると共に反応器中に導入することもできる。別の変形態様として、熟成剤をハロゲン化物塩および銀塩添加段階で独立して導入することもできる。

【0040】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0041】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull.Soc.Sci.Photo.Japan, No. 16, p 30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0042】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を

用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0043】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、LaCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えばCdBr<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>、Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]、K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>Ru(CN)<sub>6</sub>などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせて用いてよい。

【0044】金属化合物は水またはメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例HCl、HBrなど）あるいはハロゲン化アルカリ（例KCl、NaCl、KBr、NaBrなど）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えばAgNO<sub>3</sub>）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えばNaCl、KBr、KI）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0045】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0046】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、湿

元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0047】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T.H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年 (T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,901,714号、同4,266,018号、および同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg 5~10、pH 5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2PdX_4$  または  $R_4PdX_6$  で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。具体的には、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_4PdCl_6$ 、 $Li_2PdCl_4$ 、 $Na_4PdCl_6$  または  $K_2PdBr_4$  が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0048】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同4,266,018号および同4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザイ

ンデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0049】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-4}$  ~  $1 \times 10^{-7}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-4}$  ~  $5 \times 10^{-7}$  モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は  $1 \times 10^{-3}$  から  $5 \times 10^{-7}$  である。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は  $5 \times 10^{-2}$  から  $1 \times 10^{-6}$  である。

【0050】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-4}$  ~  $1 \times 10^{-7}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-4}$  ~  $5 \times 10^{-7}$  モルである。

【0051】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類 (例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N-ジエチルセレン尿素等)、セレンケトン類、セレンアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0052】ここで還元増感とはハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg 1~7の低pAgの雰囲気で成長させるあるいは、熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH 8~11の高pHの雰囲気で成長させるあるいは熱成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り  $10^{-7}$  ~  $10^{-3}$  モルの範囲が適当である。

【0053】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶

媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0054】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $\text{KMnO}_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0055】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0056】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール

類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリントリチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3,954,474号、同3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特願昭62-47225号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0057】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキシノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0058】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサ

10

20

30

40

50



ゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0059】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12, 375号、特開昭52-110, 618号、同52-109, 925号に記載されている。

【0060】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0061】増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めようことも、特開昭58-113, 928号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2  $\mu\text{m}$ の場合は約 $5 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0062】本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、

および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0063】上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0064】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1, 121, 470号あるいは英国特許第923, 045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる順に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0065】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GH/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0066】また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順

に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0067】本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々

添加剤の種類	RD17643 [1978年12月]
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁
4. 増白剤	24頁
5. かぶり防止 剤、安定剤	24～25頁
6. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁
7. ステイン 防止剤	25頁右欄
8. 色素画像 安定剤	25頁
9. 硬膜剤	26頁
10. バインダー	26頁
11. 可塑剤、 潤滑剤	27頁
12. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁
13. スタチック 防止剤	27頁
14. マット剤	

＊々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャーItem17643(1978年12月)、同Item18716(1979年11月)および同Item307105(1989年11月)に記載されており、その該当箇所を次の表にまとめて示した。

【0068】

【表1】

RD18716 [1979年11月]	RD307105 [1989年11月]
648頁右欄	866頁
648頁右欄	
648頁右欄 ～649頁右欄	866～868頁
647頁右欄	868頁
649頁右欄	868～870頁
649頁右欄 ～650頁左欄	873頁
650頁左欄 ～右欄	872頁
650頁左欄	872頁
651頁左欄	874～875頁
651頁左欄	873～874頁
650頁右欄	876頁
650頁右欄	875～876頁
650頁右欄	876～877頁
	878～879頁

【0069】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,98

7号や同第4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に

添加することが好ましい。本発明の感光材料に、米国特許第4,470,454号、同第4,788,132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。

【0070】本発明の感光材料に、国際公開WO88/04794号、特開平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP317,308A号、米国特許4,420,555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。

【0071】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo.17643、VII-C~G、および同No.307105、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。

【0072】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0073】マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0074】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,17

3号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,775,616号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号に記載のものが好ましい。

【0075】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、同第4,409,320号、同第4,576,910号、英国特許2,102,137号、欧州特許第341,188A号等に記載されている。

【0076】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643のVII-G項、同No.307105のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0077】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No.307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4,248,962号、同4,782,012号に記載されたものが好ましい。

【0078】現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0079】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4,130,427

号等に記載の競争カブラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号、同第313,308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R.D.No.11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4,555,477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0080】本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロ

ヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0081】ラテックス分散法の工程、効果および含用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願（OLS）第2,541,274号および同第2,541,230号などに記載されている。

【0082】本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0083】本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げるができる。

【0084】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D.No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

【0085】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A.Green）らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr.Sci.Eng.）,19巻、2号、124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

【0086】膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚-膜厚）/膜厚に従って計算できる。

【0087】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm～20μmの親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好まし

い。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含ませることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0088】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28～29頁、同No. 18716の651左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0089】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0090】また反転処理を実施する場合は通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-*p*-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

【0091】これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0092】発色現像処理の時間は、通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0093】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理

方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0～8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0094】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16, 235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40, 943号、同49-59, 644号、同53-94, 927号、同54-35, 727号、同55-26, 506号、同58-163, 940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95, 630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ま

しい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0095】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数 ( $pK_a$ ) が2~5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸などが好ましい。

【0096】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0097】本発明において、定着液または漂白定着液には、 $pH$ 調整のために、 $pK_a$ が6.0~9.0の化合物、好ましくは、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1~10モル/リットル添加することが好ましい。

【0098】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0099】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0100】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-19125

8号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0101】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P.248~253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0102】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288, 838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8, 542号に記載のイソシアゾン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0103】本発明の感光材料の処理における水洗水の $pH$ は、4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15~45℃で20秒~10分、好ましくは25~40℃で30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0104】また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレン

10

20

30

40

50

テトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防微剤を加えることもできる。上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

【0105】自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0106】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種ブレイカーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14,850及び同No. 15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0107】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されている。

【0108】本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0109】また、本発明のハロゲン化銀感光材料は米国特許第4,500,626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許210,660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0110】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

#### 実施例1

##### (1) 乳剤の調製

##### A. ホスト粒子の調製

##### a. 乳剤A-1（種乳剤）の調製

【0111】臭化カリウム0.2g/リットルと、ゼラチン30g/リットルを含む水溶液1.5リットルに、温度を45℃に保ちながらダブルジェット法により硝酸銀0.94モル/リットル水溶液及び臭化カリウム0.94モル/リットル水溶液をpAg7.3に保ちながら添加し、球相当直径0.2μmの臭化銀立方体粒子からなる乳剤A-1を調製した。

##### b. 乳剤A-2（8面体ホスト粒子）の調製

【0112】銀原子で0.1モル相当の上記種乳剤A-1と、及びゼラチン30gを含む水溶液1リットルに、温度を70℃に保ちながらダブルジェット法により硝酸銀1.6モル/リットル水溶液及び臭化カリウム1.6モル/リットル水溶液をpAg9に保ちながら添加した。用いた硝酸銀は0.9モルであった。通常のフロキュレーション法により脱塩した。得られた乳剤A-2は球相当直径0.4μmの8面体粒子からなっていた。

##### c. 乳剤A-3（立方体ホスト粒子）の調製

【0113】乳剤A-2の調製法において粒子形成中のpAgを7.3に変更し、乳剤A-3を調製した。得られた乳剤A-3は球相当直径0.4μmの立方体粒子からなっていた。

##### B. 転位を有する粒子の調製

##### a. 乳剤B-2（転位を有する8面体粒子）の調製

【0114】前記乳剤A-2（0.5モル銀）500gと蒸留水350ccとを混合し76℃に昇温して十分に攪拌した。その後、0.04モル/リットル硝酸銀水溶液及び0.04モル/リットル沃化カリウム水溶液を5分間にわたって添加した。硝酸銀及び沃化カリウムの添加量はホスト粒子の銀量に対して3モル%に相当した。その後、ホスト粒子の銀量に対して50モル%に相当する量の硝酸銀及び臭化カリウムを、各々1.6モル/リットルの水溶液として、pAgを9に保ち60分間かけて添加した。その後、通常のフロキュレーション法により脱塩した。得られた乳剤B-2は球相当直径0.46μmの8面体粒子からなっていた。

##### b. 乳剤B-3（転位を有する立方体粒子）の調製

【0115】乳剤B-2の調製法において、ホスト粒子をA-3に変更し、硝酸銀と臭化カリウムを添加するときのpAgを7.0に変更して乳剤B-3を調製した。得られた乳剤B-3は球相当直径0.46μmの立方体粒子からなっていた。

##### C. 転位の存在しない粒子の調製

##### a. C-2（無転位8面体粒子）の調製

乳剤B-2の調製法から沃化銀を形成する工程を除いて、乳剤C-2を調製した。得られた乳剤C-2は8面体粒子からなっていた。

##### b. C-3（無転位立方体粒子）の調製

乳剤B-3の調製法から沃化銀を形成する工程を除いて、乳剤C-3を調製した。得られた乳剤C-3は立方体粒子からなっていた。

##### (2) 粒子の転位の観察

【0116】前記乳剤B-2、B-3、C-2、C-3について、透過電子顕微鏡を用い転位の直接観察を行った。加速電圧200kV以上、温度-120℃で観察した。

【0117】乳剤B-2、B-3には転位線が観察された。乳剤B-2、B-3において、ハロゲン化銀粒子

10

20

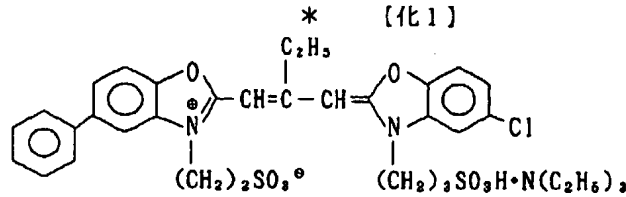
30

40

50

中、無差別にランダムな転位が存在していた。転位が存在する粒子の比率は、いずれも明らかに80%以上であった。

【0118】(3) 分光増感



【0120】(4) エピタキシャル成長により、ゲストとしてハロゲン化銀が配置せしめられた粒子の調製  
分光増感された乳剤B-2、B-3、C-2、C-3に対し、各々ホスト粒子の銀量に対して2.1mol%に相当する量の、硝酸銀溶液（濃度1.17mol/リットル）および臭化カリウム溶液（濃度1.68mol/リットル）を1分間にわたってダブルジェット法で添加した。B-2、B-3、C-2、C-3に対して、このようにして得られたエピタキシャル成長部位を有する粒子をD-2、D-3、E-2、E-3とする。

【0121】(5) 化学増感

乳剤B-2、B-3、C-2、C-3、D-2、D-3、E-2、E-3に対し、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸を1/100秒露光した時に最高の感度が出るように添加し、60℃で60分熱成させた。

【0122】(6) 塗布試料の作製およびその評価

以上で調製した各乳剤を、下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体上に下記のような塗布量で乳剤および保護層を塗布し塗布試料101~108を作成※30

・トリクレジルフォスフェート

(1.10g/m<sup>2</sup>)

・ゼラチン

(2.30g/m<sup>2</sup>)

(2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリア

ジンナトリウム塩

(0.08g/m<sup>2</sup>)

・ゼラチン

(1.80g/m<sup>2</sup>)

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した後、連続ウェッジを通して1/100秒間露光し、次に示す工程に従ってカラー現像処理を行った。上記処理済みの試料について緑色のフィルターで濃度測定した。

#### カラー現像処理工程

工程	処理時間	処理温度
発色現像	2分00秒	40℃
漂白定着	3分00秒	40℃
水洗(1)	20秒	35℃
水洗(2)	20秒	35℃
安定	20秒	35℃
乾燥	50秒	65℃

次に、使用した処理液の組成を記す。

\*乳剤B-2、B-3、C-2、C-3に対し、下記の増感色素を $8.0 \times 10^{-4}$ mol/mol Ag添加した。

【0119】

【化1】

※した。

【0123】(1) 乳剤層

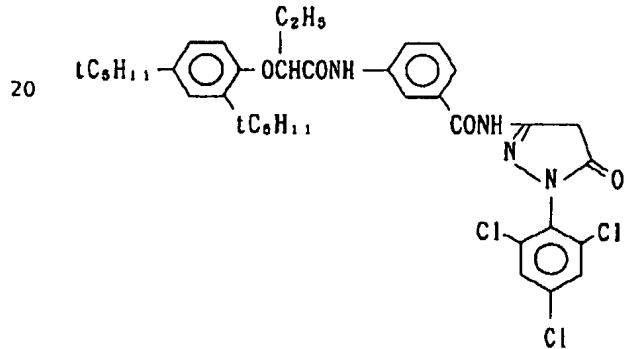
・乳剤……各種の乳剤

(銀 $3.6 \times 10^{-2}$ モル/m<sup>2</sup>)

・カプラー(1.5 $\times 10^{-2}$ モル/m<sup>2</sup>)

【0124】

【化2】



【0125】



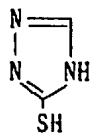
29	30
(発色現像液)	(単位 g)
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0リットル
pH	10.05
(漂白定着液)	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	90.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0
亜硫酸ナトリウム	12.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)	260.0ml
酢酸(98%)	5.0ml
下記化3に示す漂白促進剤	0.01モル

【0126】

20\*【0127】

【化3】

漂白促進剤



\*

水を加えて	1.0リットル
pH	6.0
(水溶液)	

【0128】水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水して、カルシウムおよびマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下※

※に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム1.5g/リットルを添加した。この液のpHは6.5-7.5の範囲にある。

(安定液)	(単位 g)
ホルマリン(37%)	2.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル(平均重合度10)	0.3
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
水を加えて	1.0リットル
pH	5.0-8.0

【0129】感度はカブリ上0.2の濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の相対値で表わした。(試料1の塗布1日後の感度を100とした。)以上の

結果を表1に示した。

【0130】

【表2】

表1 実施例1の結果

試料No	乳剤名	晶 形	転 位	エビタキシャル 成長 部 位	1 日後の感度	かぶり	
101	B-2	八面体	有	無	100	0.13	比較例
102	B-3	立方体	〃	〃	106	0.20	〃
103	C-2	八面体	無	〃	68	0.07	〃
104	C-3	立方体	〃	〃	79	0.10	〃
105	D-2	八面体	有	有	125	0.09	本発明
106	D-3	立方体	〃	〃	146	0.11	〃
107	E-2	八面体	無	〃	80	0.07	比較例
108	E-3	立方体	〃	〃	98	0.10	〃

【0131】表1から明らかなように、本発明による乳剤D-2、D-3は他の比較例に比べ著しく高感度であり、かつ転位導入によって生じた高かぶりを著しく抑えていることがわかる。

【0132】乳剤B-2に対してエビタキシャル成長させて得られた乳剤D-2とB-2とを比較すると、エビタキシャル形成によって高い感度が実現されることがわかる。

【0133】乳剤C-2に対してエビタキシャル成長させて得られた乳剤E-2とC-2とを比較しても同様のことが言える。

【0134】また、例えば乳剤B-2、D-2、C-2、E-2の比較より、エビタキシャル形成による高感度化の効果およびかぶりの抑制効果は転位線を有する粒子の方が大きいことがわかる。

【0135】また、乳剤B-2、B-3とD-2、D-\*

(試料201)

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.18

ゼラチン

1.40

ExM-1

0.18

ExF-1

2.0×10<sup>-3</sup>

【0138】

40

第2層(中間層)

乳剤G

銀 0.065

2,5-ジ-*t*-ペンタデシルハイドロキノン

0.18

ExC-2

0.020

UV-1

0.060

UV-2

0.080

UV-3

0.10

HBS-1

0.10

HBS-2

0.020

ゼラチン

1.04

\*3との比較より、粒子内部に転位線を有する正常晶におけるエビタキシャル形成の効果は立方体粒子の方が大きい。この効果は、C-2、C-3とE-2、E-3の比較より示唆される粒子内部に転位線を有しない正常晶におけるエビタキシャル形成の効果から予想される差よりも大きかった。

【0136】実施例2

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料201~208を作製した。

(感光層組成) 各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup>単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0137】

【0139】

## 第3層(第1赤感乳剤層)

乳剤A	銀	0.25
乳剤B	銀	0.25
ExS-1		$6.9 \times 10^{-3}$
ExS-2		$1.8 \times 10^{-3}$
ExS-3		$3.1 \times 10^{-4}$
ExC-1		0.17
ExC-4		0.17
ExC-7		0.020
UV-1		0.070
UV-2		0.050
UV-3		0.070
HBS-1		0.060
ゼラチン		0.87

【0140】

## 第4層(第2赤感乳剤層)

乳剤D	銀	0.80
ExS-1		$3.5 \times 10^{-4}$
ExS-2		$1.6 \times 10^{-3}$
ExS-3		$5.1 \times 10^{-4}$
ExC-1		0.20
ExC-2		0.050
ExC-4		0.20
ExC-5		0.050
ExC-7		0.015
UV-1		0.070
UV-2		0.050
UV-3		0.070
ゼラチン		1.30

【0141】

## 第5層(第3赤感乳剤層)

乳剤E	銀	1.40
ExS-1		$2.4 \times 10^{-4}$
ExS-2		$1.0 \times 10^{-4}$
ExS-3		$3.4 \times 10^{-4}$
ExC-1		0.097
ExC-2		0.010
ExC-3		0.065
ExC-6		0.020
HBS-1		0.22
HBS-2		0.10
ゼラチン		1.63

【0142】

## 第6層(中間層)

Cpd-1		0.040
HBS-1		0.020
ゼラチン		0.80

【0143】

## 第7層(第1緑感乳剤層)

35  
乳剤C  
ExS-4  
ExS-5  
ExS-6  
ExM-1  
ExM-2  
ExM-3  
ExY-1  
HBS-1  
HBS-3  
ゼラチン

36  
銀 0.30  
 $2.6 \times 10^{-3}$   
 $1.8 \times 10^{-4}$   
 $6.9 \times 10^{-4}$   
0.021  
0.26  
0.030  
0.025  
0.10  
0.010  
0.63

【0144】

## 第8層（第2緑感乳剤層）

本発明の乳剤（実施例1のB-2、B-3、C-2、  
C-3、D-2、D-3、E-2、E-3のい  
れか）

ExS-4  
ExS-5  
ExS-6  
ExM-2  
ExM-3  
ExY-1  
HBS-1  
HBS-3  
ゼラチン

銀 0.55  
 $2.2 \times 10^{-3}$   
 $1.5 \times 10^{-4}$   
 $5.8 \times 10^{-4}$   
0.094  
0.026  
0.018  
0.16  
 $8.0 \times 10^{-3}$   
0.50

【0145】

## 第9層（第3緑感乳剤層）

乳剤E

ExS-4  
ExS-5  
ExS-6  
ExC-1  
ExM-1  
ExM-4  
ExM-5  
HBS-1  
HBS-2  
ゼラチン

銀 1.55  
 $4.6 \times 10^{-3}$   
 $1.0 \times 10^{-4}$   
 $3.9 \times 10^{-4}$   
0.015  
0.013  
0.065  
0.019  
0.25  
0.10  
1.54

【0146】

## 第10層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀

Cpd-1  
HBS-1  
ゼラチン

銀 0.035  
0.080  
0.030  
0.95

【0147】

## 第11層（第1青感乳剤層）

乳剤C

ExS-7  
ExY-1  
ExY-2

銀 0.18  
 $8.6 \times 10^{-4}$   
0.042  
0.72

37		38
HBS-1		0.28
ゼラチン		1.10
【0148】		
第12層(第2青感乳剤層)		
乳剤D		銀 0.40
ExS-7		$7.4 \times 10^{-4}$
ExC-7		$7.0 \times 10^{-3}$
ExY-2		0.15
HBS-1		0.050
ゼラチン		0.78
【0149】		
第13層(第3青感乳剤層)		
乳剤F		銀 0.70
ExS-7		$2.8 \times 10^{-4}$
ExY-2		0.20
HBS-1		0.070
ゼラチン		0.69
【0150】		
第14層(第1保護層)		
乳剤G		銀 0.20
UV-4		0.11
UV-5		0.17
HBS-1		$5.0 \times 10^{-4}$
ゼラチン		1.00
【0151】		
第15層(第2保護層)		
H-1		0.40
B-1 (直径 $1.7 \mu\text{m}$ )		$5.0 \times 10^{-4}$
B-2 (直径 $1.7 \mu\text{m}$ )		0.10
B-3		0.10
S-1		0.20
ゼラチン		1.20

【0152】更に、各層に保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするため、W-1、W-2、W-3、B-4、B-5、B-6、F-1、F-2、F-3、F-4、F-5、F-6、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13、F-14、F-15、F-16、F-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0153】

【表3】

表 2

	平均 AgI 含率 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒 径 に 係 る 変動係数 (%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 ( $\gamma/\gamma_{\text{中間}}/\gamma_{\text{全}}$ ) (AgI 含率)	粒子構造/形状
乳剤 A	4.0	0.45	27	1	(1/3) (13/1)	二重構造八面体粒子
B	8.9	0.70	14	1	(3/7) (25/2)	二重構造八面体粒子
C	2.0	0.55	25	7	—	均一構造平板状粒子
D	9.0	0.65	25	6	[12/59/29] (0/11/8)	三重構造平板状粒子
E	9.0	0.85	23	5	[8/59/33] (0/11/8)	三重構造平板状粒子
F	14.5	1.25	25	3	[37/63] (34/3)	二重構造平板状粒子
G	1.0	0.07	15	1	—	均一構造微粒子

39

(21)

特開平 5-323485

40

【0154】表 2 において、

(1) 乳剤 A～F は特開平 2-191938 号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤 A～F は特開平 3-237450 の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムが存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平 1-158426 号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子および粒子構造を有する正常晶粒子には特開平 3-237450 号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0155】

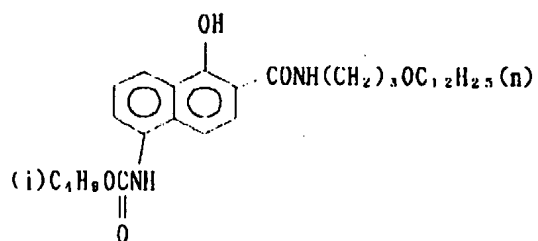
【化 4】

20

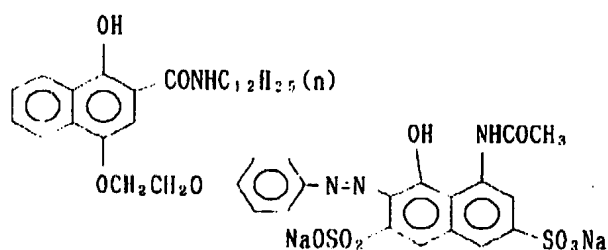
30

41  
E x C - 1

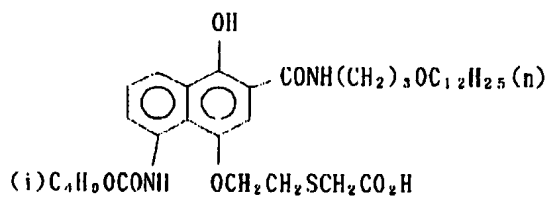
42



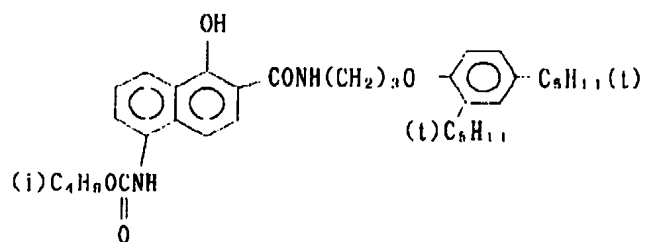
E x C - 2



E x C 3



E x C - 4

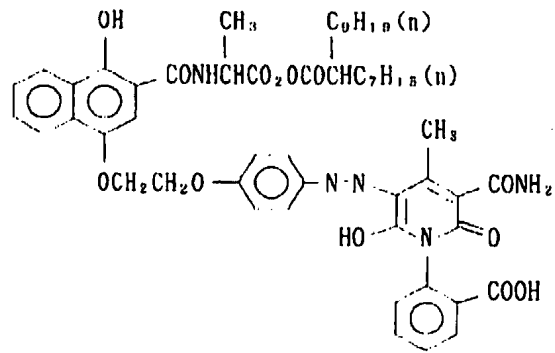


[0156]

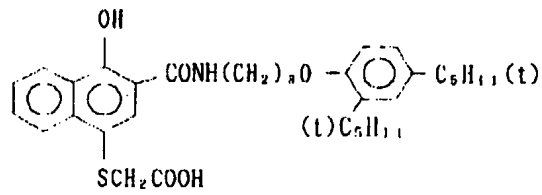
[化5]

43  
E x C 5

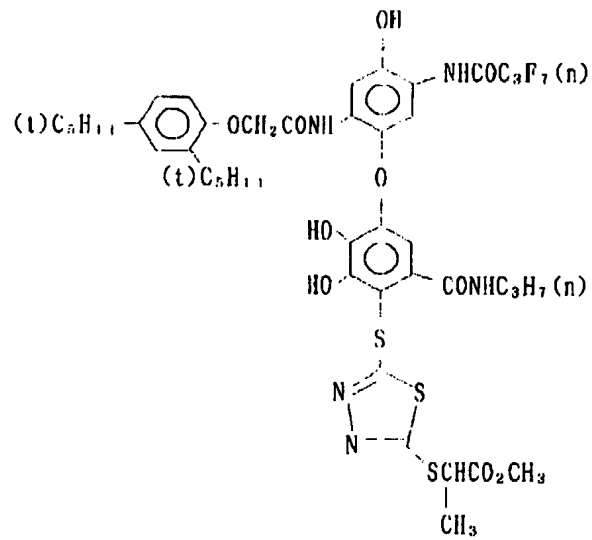
44



E x C 6



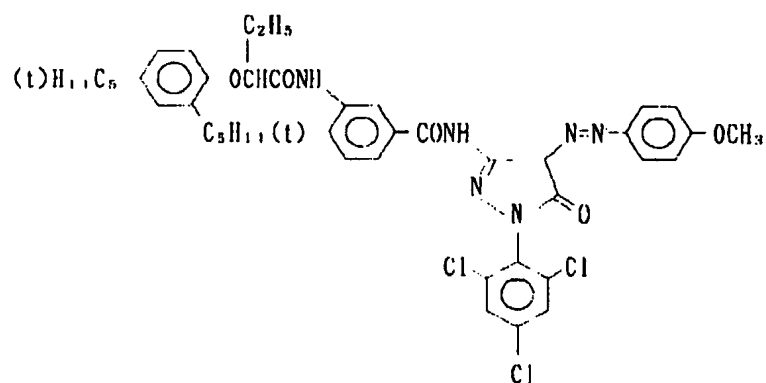
E x C - 7



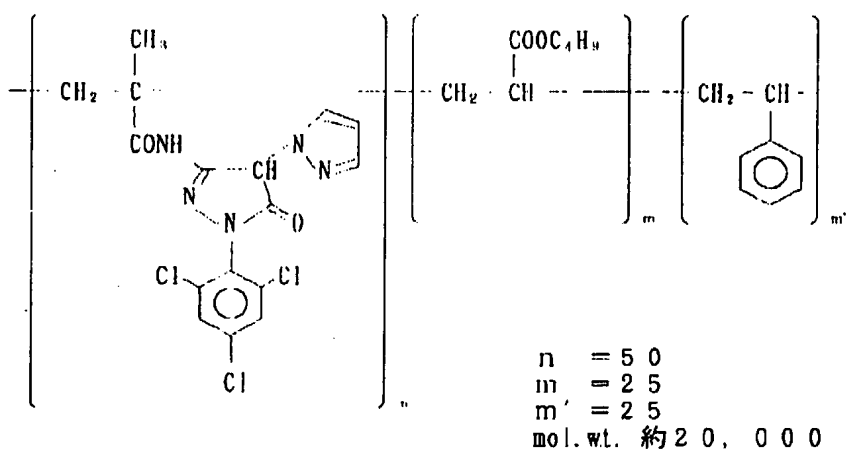


45  
E x M - 1

46



E x M 2

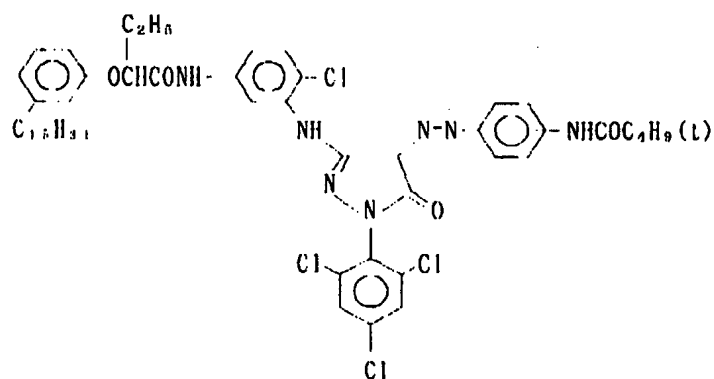


[0158]

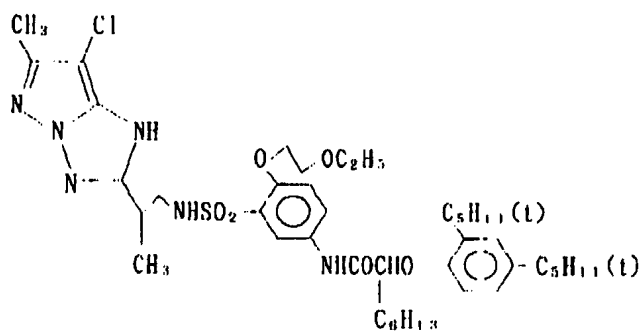
[化7]

Ex M-3

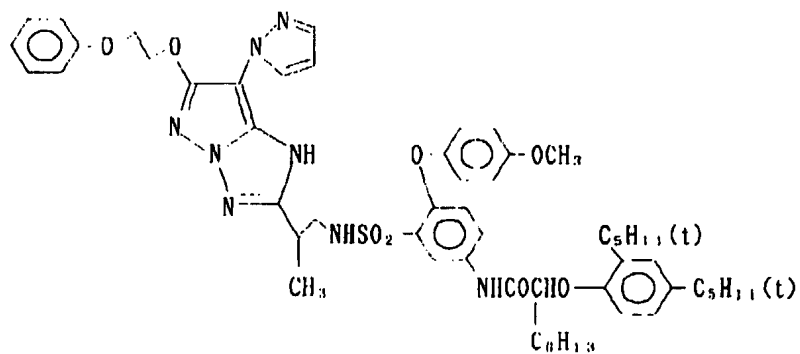
48



Ex M 4

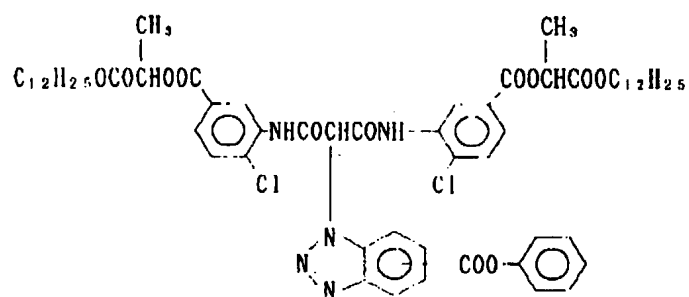


Ex M 5

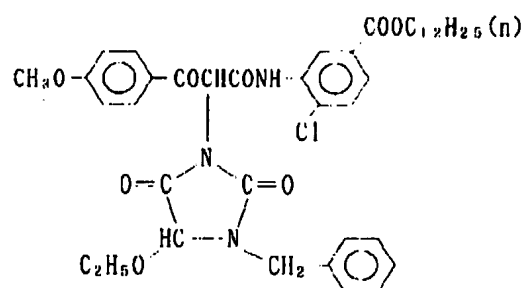


49  
Ex Y - 1

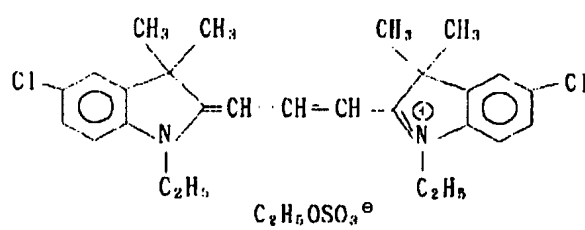
50



Ex Y - 2



Ex F - 1

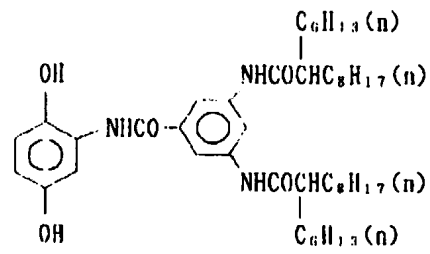


[0160]

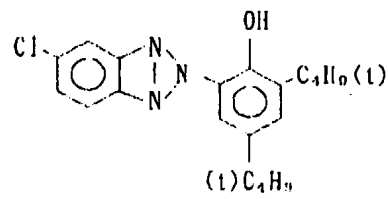
[化9]

51  
C p d - 1

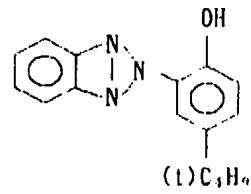
52



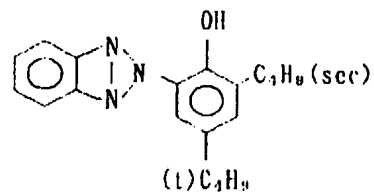
UV 1



UV 2



UV - 3

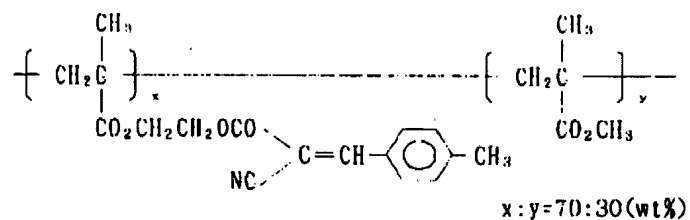


[0161]

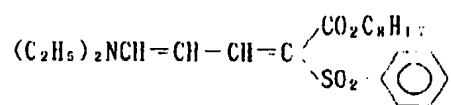
[化10]

53  
UV-4

54



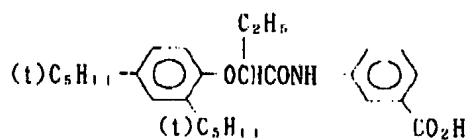
UV-5



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3

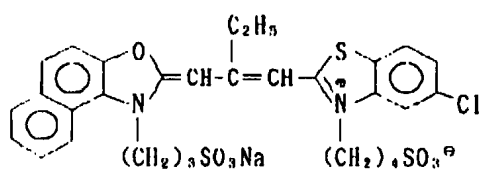


【0162】

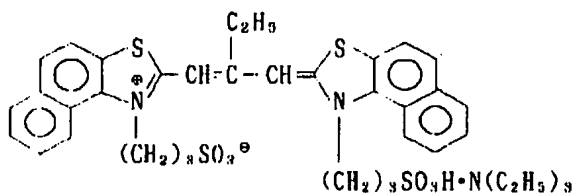
【化11】

55  
E x S - 1

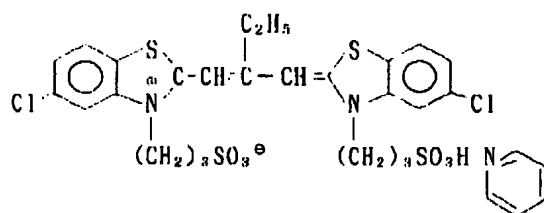
56



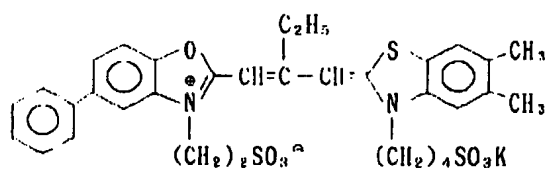
E x S - 2



E x S - 3



E x S - 4



【 0 1 6 3 】

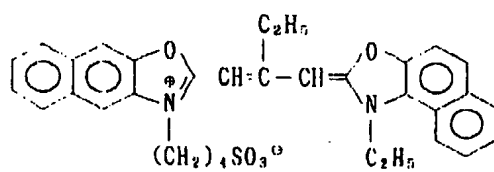
【 化 1 2 】

(30)

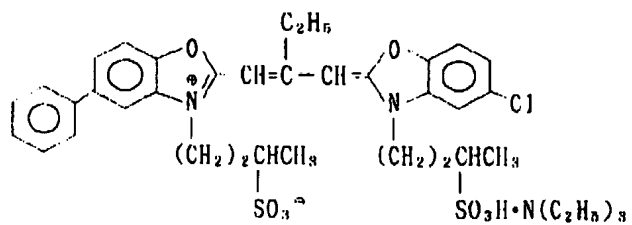
特開平5-323485

57  
E x S - 5

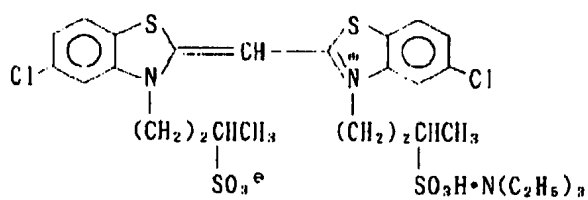
58



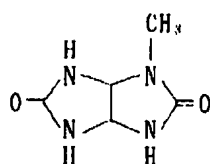
E x S - 6



E x S - 7



S - 1



[0164]

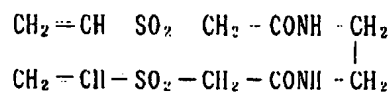
[化13]

(31)

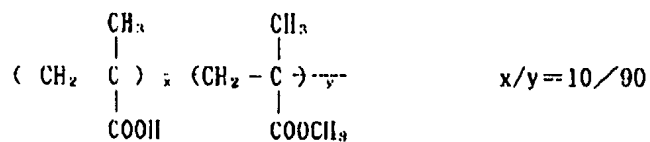
特開平 5-323485

H-1 59

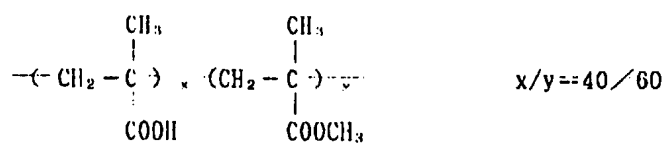
60



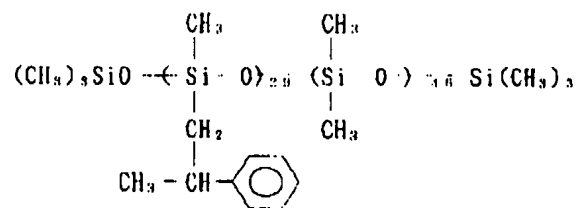
B-1



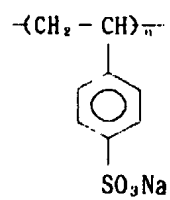
B-2



B-3



B-4



[0165]

40 [化14]

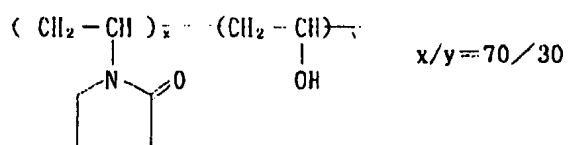


(32)

特開平5-323485

B-5 61

62



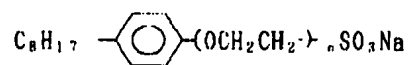
B-6



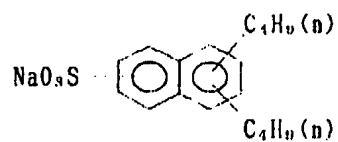
W-1



W-2

 $n = 2 \sim 4$ 

W-3

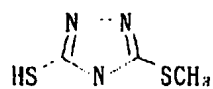


【0166】

【化15】

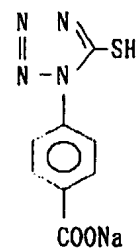
F - 1

63

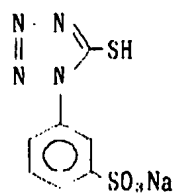


F - 2

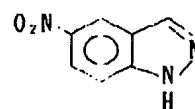
64



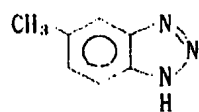
F - 3



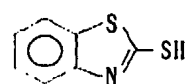
F - 4



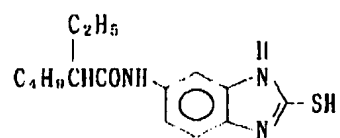
F - 4



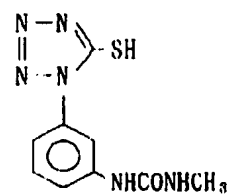
F - 6



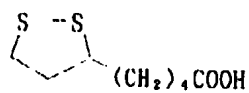
F - 7



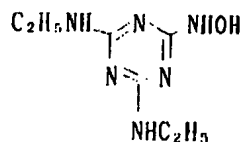
F - 8



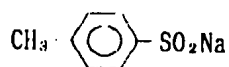
F - 9 65



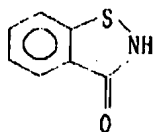
F - 11



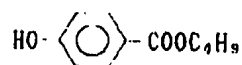
F - 13



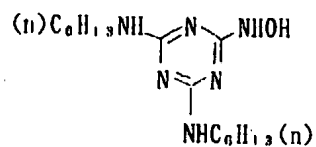
F - 15



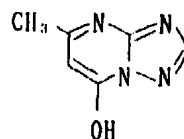
F - 17



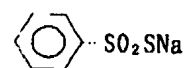
F - 10



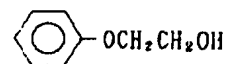
F - 12



F - 14



F - 16



【0168】第8層の乳剤として、実施例1の乳剤B-2、B-3、C-2、C-3、D-2、D-3、E-2、E-3のいずれかを用いることにより試料201～208を作製した。このようにして得られた試料201～208を露光し、実施例1と同様の方法で現像処理を行った。露光後の各試料について、緑色フィルターで測

定したマゼンタ濃度の最低濃度から1.0高い濃度を与える露光量の逆数により感度を評価した。結果を後掲の表3に示す。

【0169】

【表4】

表3

試料No.	第8層の乳剤	感 度	かぶり	
201	B - 2	100	0.10	比較例
202	B 3	103	0.16	"
203	C - 2	70	0.05	"
204	C - 3	82	0.07	"
205	D - 2	122	0.07	本発明
206	D - 3	138	0.08	"
207	E - 2	80	0.05	比較例
208	E 3	99	0.07	"

【0170】第3より本発明による試料205、206は比較例に比べて著しく高感であり、かぶりの抑制効果も大きいことがわかる。

【0171】

【発明の効果】本発明により、高感度でかつかぶりを抑えたハロゲン化銀乳剤を得ることができる。